



移动扫码阅读

楚天成,纪相宇,李小雨,等. Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂制备及其处理含苯酚废水研究[J].能源环境保护, 2021,35(5):29-36.

CHU Tiancheng,JI Xiangyu,LI Xiaoyu,et al. Preparation of Mn-Ce/C-Al₂O₃ catalyst and its application in phenol wastewater treatment[J]. Energy Environmental Protection,2021,35(5):29-36.

Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂制备及其 处理含苯酚废水研究

楚天成¹,纪相宇¹,李小雨¹,王建兵¹,张 先^{2,*}

(1.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083;2.内蒙古工业大学,内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要:将碳材料与 Al₂O₃ 作为催化剂载体的优势互补,将碳包裹在 Al₂O₃ 外侧,开发了新型 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂,探究了制备参数对模拟含苯酚焦化废水中有机物降解的影响,考察了催化剂的稳定性。结果表明:经 6% 葡萄糖溶液碳负载后,催化剂比表面积增加 26.36%;锰的负载提供 Lewis 酸点并促进了臭氧活化为 ·OH 过程,铈提升了锰的催化效果,在锰铈比为 4:1、450 ℃ 条件下烘焙 4 小时,催化剂对 COD、TOC 和 UV₂₅₄ 的降解率可达 85.52%、86.06% 和 90.96%;催化剂在 10 次降解实验中对 COD 的去除效果都较为稳定,均值为 77.5%,Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂兼具良好的催化活性和稳定性。

关键词:催化臭氧氧化;苯酚废水;羟基自由基;催化活性

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)05-0029-08

Preparation of Mn-Ce/C-Al₂O₃ catalyst and its application in phenol wastewater treatment

CHU Tiancheng¹,JI Xiangyu¹,LI Xiaoyu¹,WANG Jianbing¹,ZHANG Xian^{2,*}

(1.School of Chemistry and Environmental Engineering,China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083,China;2.Inner Mongolia University of Technology,Hohhot 010051,China)

Abstract: The advantages of carbon materials and Al₂O₃ as catalyst support were complementary, and a new Mn-Ce/C-Al₂O₃ catalyst was developed by wrapping carbon on the outer side of Al₂O₃. The effects of preparation parameters on the degradation of organic compounds in simulated coking wastewater containing phenol were studied, and the stability of the catalyst was investigated. The results showed that the specific surface area of the catalyst increased by 26.36% after carbon loading with 6% glucose solution. The Lewis acid point provided by the loading of manganese promoted the process of ozone activation to ·OH, and cerium enhanced the catalytic effect of manganese. When the ratio of Mn to Ce was 4:1 and the baking time was 4 hours at 450 ℃, the degradation rates of COD, TOC and UV₂₅₄ could reach 85.52%, 86.06% and 90.96%, respectively. In 10 degradation experiments, the COD removal efficiency of the catalyst was stable, with an average of 77.5%. Mn-Ce/C-Al₂O₃ catalyst had good catalytic activity and stability.

Key Words: Catalytic ozone oxidation; Phenol wastewater; Hydroxyl radicals; Catalytic activity

收稿日期:2021-06-07;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:国家自然科学基金(52160007)

第一作者简介:楚天成(1995-),男,黑龙江七台河人,博士研究生在读,主要从事水处理膜技术方面的研究。E-mail:13051885177@163.com

通讯作者简介:张先(1967-),女,内蒙古呼和浩特人,副教授,主要从事水污染控制技术方面的研究。E-mail:zhx@imut.edu.cn

0 引言

水资源是地球生态系统循环、人类生产生活和社会经济发展的重要资源。水资源短缺问题是全球面临的严峻问题,尤其自本世纪起,全球范围经济发展迅速,水污染问题严重,大量工业废水的排放造成地表水质进一步污染,人均淡水含有量急速下降。目前,高级氧化(Advanced Oxidation Processes, AOPs)等新兴技术已被广泛地应用于废水回收再利用进程中。臭氧的氧化还原电位为 2.07 V,高于常用氧化剂 H₂O₂ (1.77 V)、MnO₄⁻ (1.695 V)、HClO₂ (1.64 V)、Cl₂ (1.36 V)、MnO₂ (1.23 V)等,具有很强的氧化能力,可快速氧化水中有机污染物和部分还原态的无机物;臭氧还是一种优良的消毒剂,可有效灭活水中病毒和细菌,保障水质安全。臭氧高级氧化是在臭氧直接氧化的基础上,利用臭氧分解产物中的羟基自由基(·OH) (E₀(·OH/H₂O)=+2.80 V)进行快速氧化的过程,主要包括 O₃/电催化、O₃/H₂O₂、O₃/UV、催化臭氧氧化等技术。其中,催化臭氧氧化技术因方便应用^[1]且具有经济高效性而成为国内外学者广泛研究的臭氧高级氧化技术。

传统使用均相催化剂的催化臭氧氧化技术主要利用过渡金属离子如 Mn(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)等提升了体系的氧化能力,但催化金属离子的流失现象严重,为保证催化速率稳定需频繁补加,系统受 pH 的影响较大且催化剂回收困难。而非均相催化剂主要包括 Co、Cu、Ag、Pt 等金属,金属氧化物如 Al₂O₃、TiO₂、MnO₂等和颗粒活性炭(GAC)等^[2-3],可以在无需频繁添加催化剂的条件下,连续产生大量的·OH。正基于此,非均相催化臭氧氧化(Heterogeneous Catalytic Ozonation, HCO)成为了一种能够高效处理难降解废水的高级氧化技术。

长期的 HCO 过程中,催化剂结构的稳定性和表面性质是体系更快速生成更大量·OH 的关键。根据现有研究,将金属分散在 Al₂O₃和 GAC 等载体上是 HCO 在实际应用中常用的较简便的方法^[4]。毫米级多孔 Al₂O₃小球具有较大的比表面积和较强的机械性能,有利于 Fe、Cu、Mn 和 Co 等过渡金属的负载,且在毫米级多孔 Al₂O₃小球表面负载催化剂一般使用寿命长达 3~5 年,可有效保证体系的催化稳定性^[5]。但 Al₂O₃载体作为一种非空穴型半导体(非 P 型半导体),其晶体中缺乏

足够的电空穴与·OH 或 O₃发生亲电吸附作用。此外,Al₂O₃对有机类物质亲和力较弱,使催化剂本体与表面传质速率受到抑制,进而降低了表面介导催化过程的速率。这两部分原因导致 Al₂O₃载体类催化剂对促进 O₃的高级氧化过程效果受限^[6]。因此,对 Al₂O₃负载型催化剂的表面性质进一步优化具有重要意义^[7]。而另一种常见的 GAC 不仅具有丰富的比表面积还含有大量的表面官能团,在吸附部分有机物的同时,表面活性基团还可以引发羟基自由基的生成,是一种高效的催化臭氧氧化载体^[8]。然而,GAC 的物理性质不稳定,在颗粒间碰撞和固液、气液摩擦过程中很容易发生脱落和磨损,使负载在 GAC 表面的催化金属脱离催化主体,造成流失,还会对水相造成了进一步的污染,从而丧失了 HCO 的优势^[9]。理想的 HCO 载体应具有较高的稳定性和较丰富的表面活性官能团,在实现高速催化氧化的同时还能够保证催化剂的完整性。目前的研究主要集中在优化催化剂的催化活性方面,通过负载富含氧空位的过渡金属或采用表面性质优异的碳材料如氧化石墨烯(GO)、碳纳米管(CNTs)等作为催化剂载体很大程度上提升了催化效率。只有少数研究聚焦于提高催化剂结构的稳定性方面,在长期 HCO 过程中催化剂的稳定程度决定了 HCO 的实际应用性能,因此,在优化催化剂活性的同时提升催化剂的结构稳定性具有重要的现实意义。

本研究综合了 Al₂O₃和碳材料作为催化剂载体的优势,以毫米级多孔 γ-Al₂O₃为载体,通过高温热解将具有大量催化位点的碳包裹在其表面,并利用浸渍烘焙的方式将过渡金属 Mn 和常用于提升 Mn 催化性能的稀土元素铈(Ce)负载在碳层表面,开发了高效稳定的 Mn-Ce/C-Al₂O₃催化剂材料,以 50 mg/L 的苯酚溶液模拟实际焦化工厂二级生化处理废水对催化剂的制备条件进行了优化。并将制得的 Mn-Ce/C-Al₂O₃催化剂材料进行 10 次循环实验,以评价该催化剂的稳定性能。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料及仪器

实验选用 3~5 mm 的 γ-Al₂O₃小球作为催化剂载体(比表面积 200~260 m²/g、孔容积 0.4~0.46 cm³/g);所用试剂包括葡萄糖、苯酚(分析纯,Dikma Technologies)、硝酸锰、硝酸铈、乙酸锰、硫酸锰(分析纯,麦克林)、氧气(99%,北京环宇京

辉气体公司);实验主要仪器包括水热反应釜(JTF-2550100,河南秋佐科技公司)、高温管式炉(TK-SKQ,江苏斯太尔公司)、COD 消解仪(Hach,美国)、紫外-可见分光光度计(752 紫外可见分光光度计,JINGHUA)、TOC 测定仪(TOC-L CPH CN200,岛津)。

1.2 实验及方法

1.2.1 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂的制备

实验制备的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂过程如图 1 所示。选用 3~5 mm 的 γ -Al₂O₃ 小球作为催化剂载体,将葡萄糖溶液高温热解于 γ -Al₂O₃ 小球表面,通过改变葡萄糖溶液浓度控制 γ -Al₂O₃ 表面碳层厚度,得到碳包裹的 C-Al₂O₃ 催化剂载体;将 C-Al₂O₃ 小球置于硝酸锰、硝酸铈质量比为 4:1 的前驱体溶液中完全浸渍,随后将浸渍后的小球放入烘箱干燥 24 h;最后将其在 450 ℃ 的管式炉中在氮气氛围中焙烧 4 h,取出降温后得到实验制得的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂。为方便对比,实验同时制备了 Mn-Ce/Al₂O₃ 催化剂,其过程除不包含葡萄糖热解步骤,其余与 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂均相同。

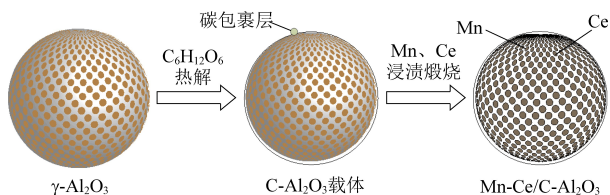


图 1 催化剂制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of catalyst preparation process

1.2.2 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂性质表征

实验通过扫描电子显微镜(SEM)观察 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂表面微观结构,通过能谱扫描(EDS)验证催化剂表面金属元素的分布及含量;通过 X 射线光电子能谱(XPS)测试并分析催化剂表面经碳包裹后再负载金属元素的组成变化情况;通过比表面积测量仪(BET)测试 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂比表面积、孔径大小及分布、孔总体积等变化情况。

1.2.3 HCO 装置及实验方法

实验采用自制臭氧催化氧化装置如图 2 所示,装置为循环式运行,反应器主体是有效直径为 50 mm、高 1 000 mm 的圆柱筒,有效容积为 1 L。氧气通过臭氧发生器后从反应器底部的微孔曝气器(50 μ m)进入反应器,通过流量计控制臭氧与氧气的混合气体流量在 0.05 m³/h,臭氧浓度在 20 mg/(L·h)。单次废水处理量设定为 650 mL,定

时取样检测。装置的尾气由 2% 的碘化钾溶液吸收,以免污染环境。

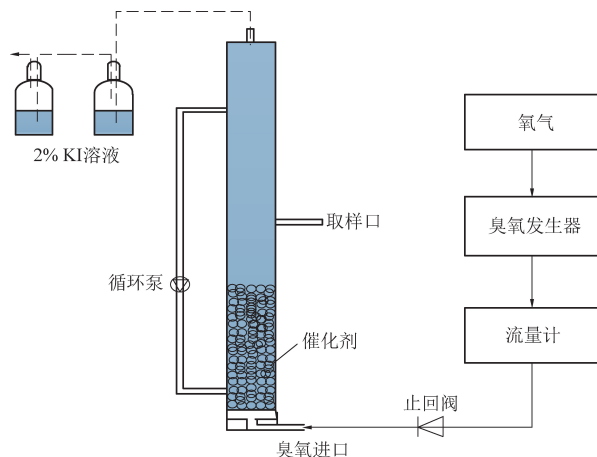


图 2 HCO 实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of HCO experimental device

1.2.4 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂优化实验

为进一步优化 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂的性能,首先对催化金属锰源进行了对比实验,随后设置了不同葡萄糖浓度(2%、4%、6%及8%)、不同锰、铈负载比例(1:1、2:1、4:1)、不同焙烧温度(350、400、450、500 ℃)和不同焙烧时间(2、3、4、5 h)条件下处理 50 mg/L 苯酚溶液的实验,通过 COD、TOC 以及 UV₂₅₄ 的去除率评价催化剂的催化性能,优选实验最佳制备参数。

1.2.5 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂稳定性实验及机理分析

将优化后的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂进行 10 次 HCO 处理苯酚溶液实验,计算每次实验 COD 去除率,检验催化剂稳定性,并根据实验内容及结果对实验制备的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂的反应机理进行分析。

2 结果与分析

2.1 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂性质表征结果

2.1.1 催化剂 SEM 及 EDS 表征

实验对未经碳层包裹的 Mn-Ce/Al₂O₃ 催化剂与经葡萄糖热解后形成碳外层的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂进行了微观形貌观测和元素扫描,结果如图 3 所示。从电镜图中可以看出,不定型的 Mn、Ce 颗粒负载层聚集于催化剂的表面。对比两种催化剂可以观察到,其表面形态从金属氧化物簇转变为碳包裹片状的变化,表明负载金属分散在经葡萄糖热解后的催化剂表面的碳骨架中形成较明显的包裹现象,这一现象有利于催化金属附

着的稳定性。在 EDS 扫描图中可以观察到 Mn、Ce 被负载于 γ -Al₂O₃ 小球表面,催化剂中 Mn、Ce、C、O、Al 在检测扫描面内的质量占比分别为 1.57%、0.62%、1.02%、52.27% 及 44.52%,充分说明了 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂制备成功。

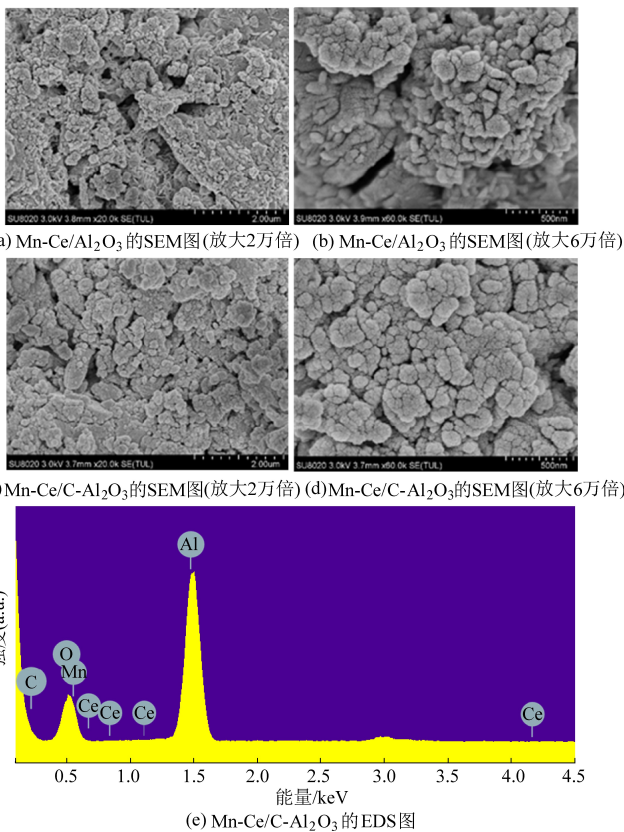


图3 SEM及EDS测试图

Fig.3 SEM and EDS test charts

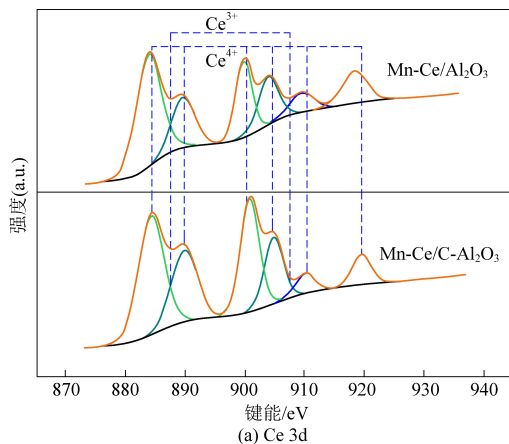


图4 催化剂表面 Ce 3d 及 Mn 2p 轨道的 XPS

Fig.4 XPS of Ce 3d and Mn 2p orbitals on the catalyst surface

表1 两种催化剂孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of two catalysts

样品名称	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔平均直径/ $\text{\AA}$
Mn-Ce/Al ₂ O ₃	222.188 0	0.417 737	75.204
Mn-Ce/C-Al ₂ O ₃	280.752 1	0.437 616	62.349

2.1.2 催化剂 X 射线光电子能谱(XPS)表征

为进一步探究碳负载后催化剂表面金属的催化价态是否发生变化,对 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 进行 XPS 测试,其结果见图 4 所示。图中 a、b 分别为 Ce 3d 及 Mn 2p 轨道的 XPS 图像,两种催化剂的 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 价态吸收峰位点基本一致。Mn 2p 轨道中位于 641.8 eV 的是 Mn 2p^{3/2} 的峰,位于 659.4 eV 的是 Mn 2p^{1/2} 的峰,根据图中 Mn 2p^{3/2} 与 Mn 2p^{1/2} 的峰位差,两种催化剂中的 Mn 元素的价态都为 +3 价^[10],说明两种催化剂中 Ce 与 Mn 的 XPS 峰没有发生位移,进一步证明了经过碳包裹后,催化剂金属催化价态没有发生变化。

2.1.3 催化剂比表面积及孔结构表征

为探究碳包裹后对于催化剂表面孔结构的影响,对两种催化剂进行了 BET 测试,其氮气吸附-脱附曲线见图 5 所示,孔隙参数见表 1 所示。结果表明,两种催化剂的孔径均处于介孔范围,经葡萄糖热解处理的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 相较于 Mn-Ce/Al₂O₃ 的介孔尺寸减小 17.09%,比表面积和总孔体积分别增加了 26.36% 和 4.76%,有利于提高催化剂与水的接触面积,提升催化氧化效率。

2.2 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂优化结果

2.2.1 不同锰源对催化效果的影响

为确定实验所用锰源对含苯酚废水 COD 的去除影响,实验选取硝酸锰、乙酸锰和硫酸锰作为锰的供给溶液,分别进行了 1 h 的废水 HCO 实验,其结果如图 6 所示。硫酸锰作为锰源在处理前期 COD

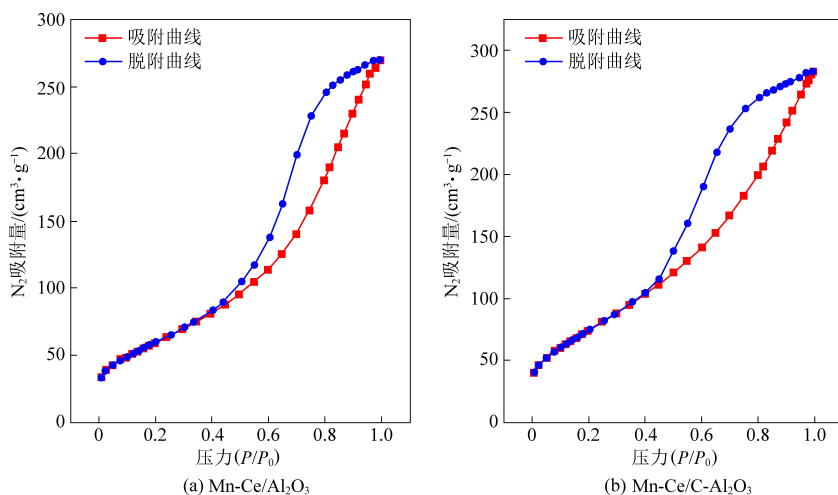


图 5 BET 氮气吸附-脱附曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption curve of BET

的去除率最高,三种锰源在处理进行 40 min 时,对废水中 COD 的去除率基本相同^[11]。但随着时间的推移,硫酸锰作为锰源的催化剂 COD 去除率已达上限 (60.46%);乙酸锰作为锰源的催化剂 COD 去除率出现了明显的下降,这可能是制备过程高温导致乙酸锰挥发严重,导致催化剂表面结构稳定性降低,在 HCO 进程中会出现催化表面脱落的现象;硝酸锰作为锰源的催化剂 COD 去除率仍在上升,达到了 70.15%。根据锰源实验结果,选择硝酸锰作为催化剂锰源供给材料。

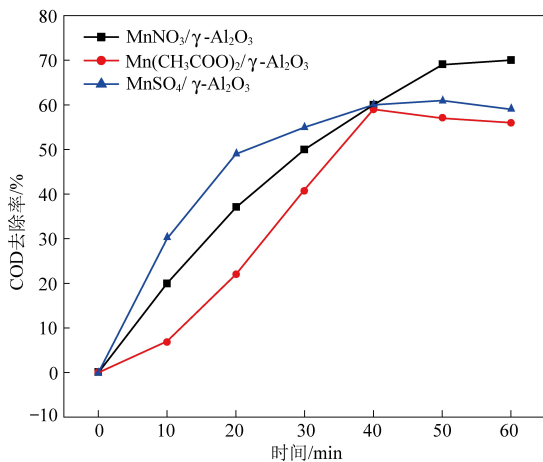


图 6 不同锰源 COD 去除率对比图

Fig.6 Comparison of COD removal rates of different manganese sources

2.2.2 不同碳负载量对催化效果的影响

图 7 为不同葡萄糖溶液浓度对于催化剂 HCO 降解水中 COD、TOC 和 UV_{254} 能力的影响。可以清晰地看出,6%的葡萄糖溶液所热解形成的碳包裹催化剂对 COD、TOC 和 UV_{254} 均具有最好的去除效果,且在一定浓度范围内,随着葡萄糖溶液浓度增

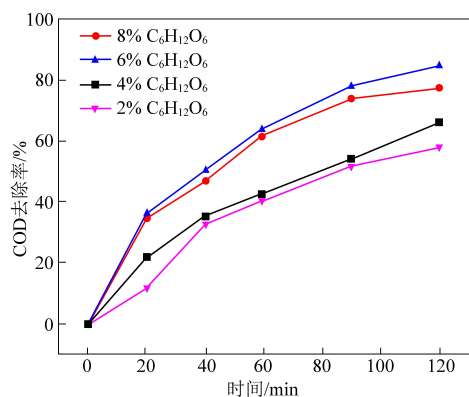
大处理效果越好,说明碳层提供了更多的催化位点^[12],也为催化剂金属的负载提供了更多的空间。在 HCO 过程中,碳层可能会优先产生一定量的 H_2O_2 ,进而加速了与臭氧发生反应产生 $\cdot OH$ 的速率^[13]。但葡萄糖溶液浓度达到 8% 时,污染物去除效率降低了 7%,说明过多的碳负载在 $\gamma-Al_2O_3$ 表面可能会降低催化剂金属附着的稳定性,同时堵塞原有的孔隙结构,降低催化剂与废水的接触面积,导致处理效果的下降。因此,6% 的葡萄糖溶液是理想的碳负载液浓度,对 COD、TOC 和 UV_{254} 的降解率分别为 84%、80% 和 88.4%。

2.2.3 不同锰铈负载比对催化效果的影响

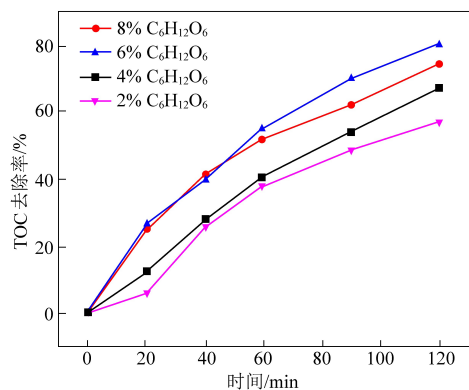
图 8 为不同锰铈比对于催化剂 HCO 降解水中 COD、TOC 和 UV_{254} 能力的影响。在 COD 和 TOC 的降解实验中可以发现单纯铈的降解效果要低于锰,在铈的影响下,锰的催化效率会明显提升,并且锰的含量越高,HCO 效果越好。说明 Ce 的加入可能会增加锰氧化物晶体的氧空位^[14],促进了氧化锰对臭氧的吸收与利用,提高了臭氧催化效果^[14-15]。但锰铈的比例对 UV_{254} 降解影响较小,但锰铈比为 4:1 条件下, UV_{254} 的降解率最高,达 90.96%。因此,锰铈比例为 4:1 为理想的负载比,对 COD、TOC 和 UV_{254} 的降解率分别为 85.52%、86.06% 和 90.96%。

2.2.4 焙烧温度与时间对催化效果的影响

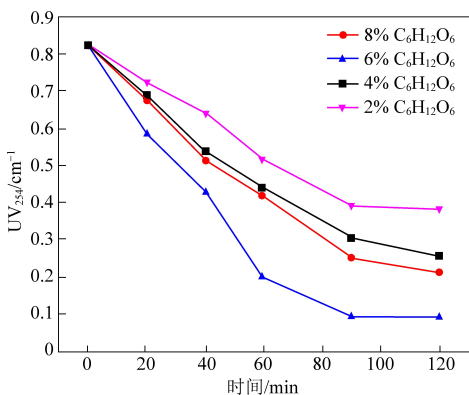
图 9 为不同焙烧温度(控制烘焙时间为 4 h)和烘焙时间(控制烘焙温度为 450 °C)条件下催化剂 HCO 对水中 COD 降解能力的影响。实验结果表明,焙烧温度的增加有利于金属氧化物的形成,会进一步提升催化剂的催化活性。当温度上升为



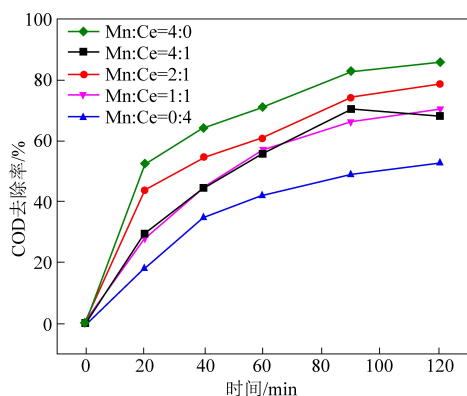
(a) COD 降解结果



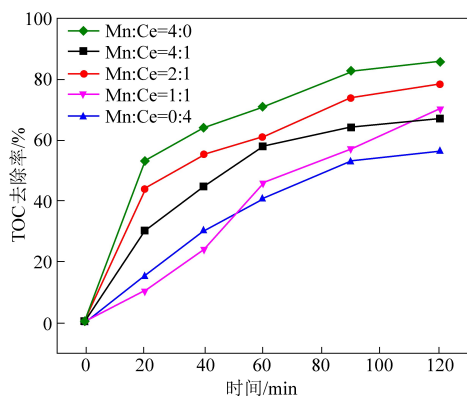
(b) TOC 降解结果

(c) UV₂₅₄ 降解结果图 7 不同葡萄糖浓度催化剂 COD、TOC、UV₂₅₄ 降解结果Fig.7 Degradation results of COD, TOC, UV₂₅₄ by catalysts with different glucose concentrations

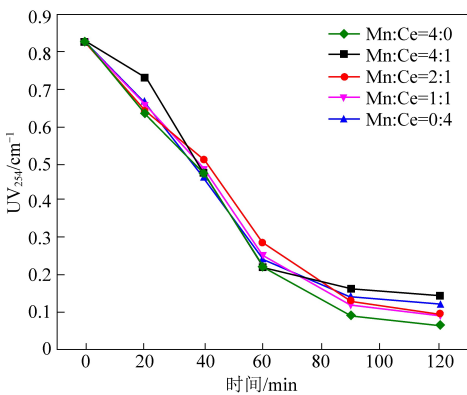
450 ℃ 条件下, COD 的去除率最高, 达到 85.52%。但当温度上升为 500 ℃ 时, COD 去除率下降, 这可能是由于 Mn、Ce 氧化物体积扩大, 阻碍了原有的孔隙结构, 降低了催化剂与水的接触面积, 进而降低了催化活性。焙烧时间同样决定了金属氧化物的形成, 低于 4 小时条件下, 不利于活性金属晶粒或金属氧化的形成, 但焙烧时间过长, 会造成催化剂表面孔径的堵塞。因此为保证催化剂的活性与孔隙率, 在 450 ℃ 温度下焙烧 4 小时, 催化剂具有最佳的 COD 降解率, 为 85.52%。



(a) COD 降解结果



(b) TOC 降解结果

(c) UV₂₅₄ 降解结果图 8 不同锰铈比催化剂 COD、TOC、UV₂₅₄ 降解结果Fig.8 Degradation results of COD, TOC and UV₂₅₄ by catalysts with different ratios of manganese to cerium

2.2.5 催化剂稳定性及机理分析

图 10 表示在最优条件(葡萄糖溶液浓度为 6%、锰铈比为 4:1、450 ℃ 焙烧 4 h)下制得到的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂连续进行 HCO 降解 50 mg/L 苯酚溶液的实验结果。可以清楚地看出, 在 10 次实验中, Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂具有较理想的 COD 去除率, 其均值为 77.5%。将反应后的催化剂进行 EDS 分析, 结果如图 11 所示。由图 11 可知, Mn、Ce 的占比与未反应前几乎一致, 说明实验制备的 Mn-Ce/C-Al₂O₃ 催化剂具有良好的稳定性。

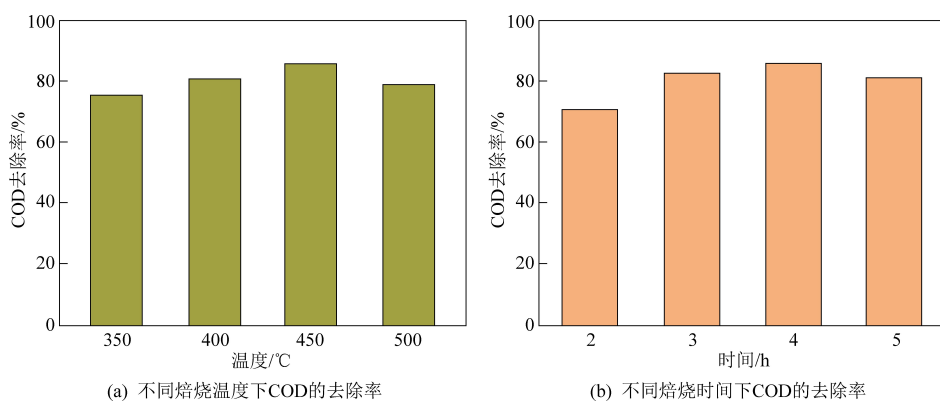


图 9 焙烧温度与时间对 COD 降解效果的影响

Fig.9 Effect of calcination temperatures and time on COD degradation

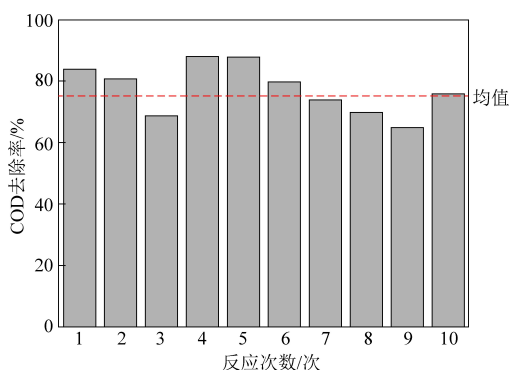


图 10 10 次重复实验 COD 去除率

Fig.10 COD removal rates in 10 repeated experiments

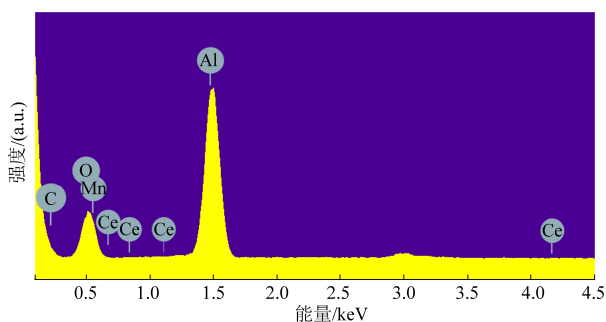


图 11 10 次重复实验后催化剂 EDS 能谱

Fig.11 EDS spectra of catalysts in 10 repeated experiments

研究者将 HCO 过程氧化机理根据臭氧、反应底物与催化剂接触方式大致分为三类:(1)臭氧优先吸附在催化剂表面生成自由基进而反应;(2)反应底物吸附于催化剂表面,形成络合物表面进而与臭氧分子反应;(3)反应底物与臭氧同时吸附在催化剂表面,发生反应^[16]。因此,HCO 过程中催化剂表面活性性质具有重要意义。本研究中 Mn 的负载提供了 Lewis 酸点可用于增加催化剂对臭氧作用,进而将其活化为 $\cdot\text{OH}$,Ce 的加入明显提高了 Mn 的催化效果,进一步加速了对臭氧的吸附。碳层的包裹为金属的负载提供了更大的空间,且表面更丰富的含氧官能团(尤其是羰基)可能会同时

生成 H_2O_2 与 O_3 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。因此,本研究制得的 Mn-Ce/C- Al_2O_3 催化剂具有更优异的 HCO 性能。

3 结 论

本研究将葡萄糖热解于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面,负载了催化活性较好的过渡金属 Mn 和稀土元素 Ce 制备了 Mn-Ce/C- Al_2O_3 催化剂用于 HCO 过程,碳负载为催化剂金属的负载提供了更多空间,同时产生 H_2O_2 ,加速与臭氧反应产生 $\cdot\text{OH}$ 进程。Ce 的加入明显提高了 Mn 的催化效果,促进了氧化锰对臭氧的吸收与利用,提高了臭氧催化效果。对苯酚废水进行了降解实验,COD 和 TOC 的去除率可达 85.52% 和 86.06%, UV_{254} 的去除可达 90.96%。并且在 10 次重复实验中,催化剂的催化活性并未出现降低现象,说明实验制得 Mn-Ce/C- Al_2O_3 催化剂具有良好催化活性的同时具备一定的稳定性,在长期 HCO 过程中具备一定的优势。

参考文献

- [1] 彭澍晗,吴德礼.催化臭氧氧化深度处理工业废水的研究及应用[J].工业水处理,2019,39(1):1-7.
- [2] 梁晓霞.非均相催化——臭氧氧化处理偶氮染料废水的研究[D].天津:天津科技大学,2014:1-66.
- [3] 杨志超.非均相催化臭氧氧化对氯硝基苯效能与机理研究[D].成都:西南交通大学,2016:1-92.
- [4] 刘莹,何宏平,吴德礼,等.非均相催化臭氧氧化反应机制[J].化学进展,2016,28(7):1112-1120.
- [5] 王利平,沈肖龙,倪可,等.非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J].环境工程学报,2015,9(5):2297-2302.
- [6] Wei K, Cao X, Gu W, et al. Ni-induced C- Al_2O_3 -Framework (NiCAF) supported core-multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: A structure-to-performance study[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(12): 6917

- 6926.
- [7] Bing J, Hu C, Nie Y, et al. Mechanism of catalytic ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (3): 1690-1697.
- [8] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理染料废水生化出水研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33 (10): 2724-2729.
- [9] 刘莹, 吴德礼, 何宏平, 等. 颗粒活性炭催化臭氧氧化降解活性黑 5 [J]. 环境化学, 2016, 35 (5): 990-997.
- [10] 刘超. Mn-Ce 催化剂的制备及其催化燃烧 VOCs 性能研究 [D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2020: 1-85.
- [11] 陈定盛, 钟少涛, 岑超平, 等. Mn-Ce/Ti-PILC 催化剂低温脱硝性能研究 [J]. 化工环保, 2020, 40 (6): 632-638.
- [12] Álvarez P M, Masa F J, Jaramillo J, et al. Kinetics of ozone decomposition by granular activated carbon [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47 (8): 2545-2553.
- [13] Oulton R, Haase J P, Kaalberg S, et al. Hydroxyl radical formation during ozonation of multiwalled carbon nanotubes: Performance optimization and demonstration of a reactive CNT filter [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (6): 3687-3697.
- [14] 赵慧莹. 铈锰改性分子筛制备及其对苯催化降解性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2020: 1-88.
- [15] 黄晓东. 锰铈复合氧化物催化超声波降解酸性大红 3R [J]. 井冈山大学学报 (自然科学版), 2021, 42 (2): 39-43.
- [16] 龙丽萍, 赵建国, 杨利娟, 等. 常温下 MnO₂/Al₂O₃ 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应 [J]. 催化学报, 2011, 32 (6): 904-916.